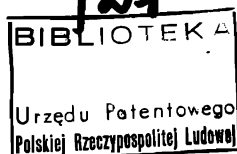


CO 4c 49/24



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45794

Kl. 12 o, 10

Instytut Chemii Ogólnej*)

Warszawa, Polska

Sposób wytwarzania ketonów z alkoholi alicyklicznych

Patent trwa od dnia 29 grudnia 1960 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ketonów z alkoholi alicyklicznych.

Według znanych metod ketony alicykliczne otrzymuje się z alkoholi alicyklicznych przez ich odwodornienie, np. cykloheksanon otrzymuje się przez odwodornienie cykloheksanolu. Reakcję odwodorniania cykloheksanolu prowadzi się na ogół w temperaturze około 400°C, w fazie gazowej. W warunkach tych stosunkowo duża ilość substratu ulega zbyt daleko posuniętemu odwodornieniu np. do fenolu oraz dehydratacji np. do cykloheksenu. Poza tym produkt ulega kondensacji tworząc związki nie mające zastosowania, jak np. cykloheksylidenocykloheksanon. Tego rodzaju reakcje uboczne obniżają wydajność właściwego produktu i powodują zanieczyszczenia zarówno produktów ciekłych jak i gazowych (wodór). Ponadto proces wymaga zużycia znacznych ilości energii na odparowanie reagentów i przegrza-

nie par, a poza tym stosowania skomplikowanej aparatury.

Powyższych wad nie posiada sposób otrzymywania ketonów alicyklicznych, będący przedmiotem wynalazku. Sposób ten polega na ogrzewaniu w fazie ciekłej, w obecności katalizatora, poddawanego odwodornianiu alkoholu alicyklicznego ze związkiem aromatycznym, który jednocześnie ulega uwodornieniu wodorem pochodzącym ze związku odwodornianego. Jako katalizator stosuje się katalizatory reakcji uwodorniania pierścieni aromatycznych, np. niklowe. Temperatura reakcji jest stosunkowo niska i wynosi np. jak podano w przykładzie około 170°C, co w tym przypadku nie jest sprzeczne z prawami termodynamiki ze względu na udział w reakcji związku aromatycznego. W procesie tym związek aromatyczny zostaje uwodorniony tworzącym się wodorem zaadsorbowanym na powierzchni katalizatora. Część wodoru, która ulega desorpcji nie bierze udziału w reakcji i uchodzi z układu razem z parami reagentów.

Zaletą sposobu według wynalazku jest duża

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest doc. dr Stanisław Ciborowski.

szybkość reakcji oraz możliwość bezpośredniego wykorzystania wodoru do uwodorniania związków aromatycznych.

Praktyczne przeprowadzenie reakcji sposobem według wynalazku w porównaniu do najczęściej stosowanych metod jest następujące. Dotychczas np. cykloheksanon otrzymuje się przez uwodornienie fenolu do cykloheksanolu w temperaturze 160°C działaniem wodoru w obecności katalizatora i pod zwiększonym ciśnieniem oraz następne odwodornienie cykloheksanolu do cykloheksanonu, najczęściej przez przepuszczanie par cykloheksanolu przez warstwę katalizatora w temperaturze około 400°C. Według wynalazku, w celu otrzymania np. jak podano wyżej cykloheksanonu, jedynie część fenolu uwodornia się do cykloheksanolu, natomiast uwodornienie pozostałej części fenolu przebiega przy jednoczesnym odwodornieniu cykloheksanolu do cykloheksanonu. Reakcję odwodorniania cykloheksanolu do cykloheksanonu prowadzi się przez ogrzewanie mieszaniny cykloheksanolu z fenolem w fazie ciekłej w obecności katalizatora, np. niklowego, w temperaturze około 170°C. Tworzący się w reakcji wodór uwodornia fenol do cykloheksanolu. Nadmiar wodoru usuwa się z reaktora łącznie z parami oddestylowanych reagentów. Reagenty powinno się oddestylować w takiej ilości, aby stale usuwać tworzący się cykloheksanon. Oddestylowane pary wykrapla się, zaś wodór odprowadza i wykorzystuje do innych celów. Wykroploną ciecz poddaje się następnie rektyfikacji próżniowej, w której oddziela się czyste cykloheksanon, natomiast pozostałość zawierająca cykloheksanol oraz pewne ilości fenolu zawraca się z powrotem do reaktora. W opisanym układzie reakcja przebiega w sposób ciągły przy stałym doprowadzaniu do reaktora cykloheksanolu i fenolu. Przy zawartości fenolu w reagującej mieszaninie w granicach 30–40% wagowych reakcja w przybliżeniu przebiega według równania stechiometrycznego.



Szybkość reakcji zależy tu między innymi od zawartości cykloheksanonu w reagującej mieszaninie. Przy zawartości cykloheksanonu około 30% wagowo oraz zawartości katalizatora około 5% wagowo, ilość tworzącego się cykloheksanonu wynosi od 1 do 2 kg/godzinę na kilogram katalizatora. Przy niższych stężeniach cykloheksanonu ilość ta znacznie wzrasta.

W analogiczny sposób można prowadzić według wynalazku proces odwodorniania cykloheksanolu do cykloheksanonu, jeżeli sprzężoną z tym procesem reakcją jest np. uwodornianie benzenu do cykloheksanu. Właściwą pożądaną temperaturę reakcji uzyskuje się przez dobór odpowiedniego ciśnienia.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymywanie ketonów z różnych alkoholi alicyklicznych, przy czym stosowanymi związkami aromatycznymi mogą być związki wodorotlenowe, które po uwodornieniu pierścienia dają alkohole alicykliczne, stanowiące produkt wyjściowy do otrzymywania odpowiedniego ketonu lub też inne związki aromatyczne.

Przykład: Do mieszalnika zaopatrzonego w wężownicę grzejną załadowuje się mieszaninę fenolu z cykloheksanolem o składzie 40% fenolu i 60% cykloheksanolu. Do mieszaniny wprowadza się następnie 1–10% zredukowanego katalizatora niklowego w postaci pyłu. Zawartość ogrzewa się do wrzenia, tj. do około 170°C. W warunkach tych zachodzi reakcja w której cykloheksanol przechodzi w cykloheksanon, a fenol uwodornia się do cykloheksanolu. Produkt reakcji odprowadza się przez oddestylowywanie reagentów. Równocześnie do reaktora doprowadza się odpowiednią ilość mieszaniny zawierającej 80% cykloheksanolu i 20% fenolu. Pary z reaktora kondensuje się, oddzielając jednocześnie wodór, po czym produkt ciekły poddaje się rektyfikacji próżniowej, oddestylowując cykloheksanon, który jest składnikiem najniższej wrzącym. Pozostałą ciecz zawierającą cykloheksanol i fenol zawraca się do reaktora. Po ustaleniu się równowagi skład mieszaniny z reaktora wynosi w przybliżeniu cykloheksanolu 50%, fenolu 30%, cykloheksanonu 20%. Wydajność cykloheksanonu wynosi 98–99% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania ketonów z alkoholi alicyklicznych, znamienny tym, że alkohol alicykliczny ogrzewa się ze związkiem aromatycznym w fazie ciekłej w obecności katalizatora uwodorniania, przy czym następuje odwodornienie alkoholu alicyklicznego do ketonu i jednocześnie uwodornienie związku aromatycznego do związku alicyklicznego.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się katalizatory reakcji uwodornie-

nia pierścieni aromatycznych, zwłaszcza katalizatory niklowe.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że reagenty odprowadza się z reaktora w sposób ciągły lub periodyczny przez odde-

tylowywanie, przy czym na ich miejsce wprowadza się mieszaninę substratów.

Instytut Chemii Ogólnej

Zastępca: mgr inż. Antoni Sentek
rzecznik patentowy